



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 002 208 A1** 2005.08.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 002 208.9**

(22) Anmeldetag: **15.01.2004**

(43) Offenlegungstag: **18.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 77/452**
D06M 15/643

(71) Anmelder:
Rudolf GmbH & Co. KG Chemische Fabrik, 82538 Geretsried, DE

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(72) Erfinder:
Sandner, Bernhard, 82538 Geretsried, DE; Jiang, Longying, Dr., 82538 Geretsried, DE; Sielemann, Dirk, Dr., 81477 München, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 33 40 708 A1
GB 10 06 729 A
WO 02/10 501 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Zubereitungen auf Basis von Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymeren und deren Anwendung auf textilen Substraten**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Zubereitungen auf Basis von Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymeren und deren Anwendung auf textilen Substraten. Insbesondere betrifft die Erfindung Zubereitungen, welche aus einem Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymer, gegebenenfalls einem Emulgator, gegebenenfalls einem Hydrotropikum und Wasser bestehen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Zubereitungen auf Basis von Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymeren und deren Anwendung auf textilen Substraten.

[0002] Auf dem Textilsektor werden kationische Nachbehandlungsmittel schon seit geraumer Zeit eingesetzt, um die Kontakt- und Waschechtheiten von Direkt- und Reaktivfärbungen auf Zellulosefasern zu erhöhen. Bei den meisten bekannten Produkten handelt es sich um wässrige Lösungen polymerer Verbindungen, welche mit einer Vielzahl quaternärer Ammoniumgruppen funktionalisiert sind. Die dadurch bedingten kationischen Ladungen sorgen für eine hohe Affinität des Polymers zur Faser, welche aufgrund ihres negativen Zetapotentials als anionisch betrachtet werden kann, und fixieren über die Bildung eines wasserunlöslichen Elektroneutralsalzes anionischen Farbstoff sowie Farbstoffhydrolysat. In der Praxis wird eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Polymere eingesetzt. Wichtige Vertreter sind Polydimethyldiallylammoniumchlorid, quaternierte Polyalkylenamine und Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

[0003] Bei seiner Anwendung wird das Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Farbechtheiten (nachfolgend vereinfacht als Nachbehandlungsmittel bezeichnet) üblicherweise im Anschluss an den Färbeprozess in einem separaten Arbeitsschritt auf das textile Substrat aufgetragen. Dabei kann die Applikation sowohl im Ausziehverfahren als auch durch Zwangsapplikation auf dem Foulard erfolgen.

[0004] Wird auf dem textilen Substrat zusätzlich eine Weichgriffmittelausrüstung gewünscht, so kann dies beim Foulardverfahren einstufig unter Mitverwendung von weichgriffgebenden Substanzen durchgeführt werden. Meist wird jedoch eine zweistufige Applikation bevorzugt, wobei in einer ersten Foulardpassage das Nachbehandlungsmittel und in einer zweiten Foulardpassage das Weichgriffmittel aufgetragen wird.

[0005] Beim Ausziehverfahren ist aufgrund der hohen Aufziehggeschwindigkeit des Nachbehandlungsmittels eine gleichzeitige Ausrüstung der Ware mit einem langsamer auf das textile Substrat ziehenden Weichgriffmittel nicht möglich. Das kationische Polymer erzeugt eine hohe positive Ladungsdichte auf der Faseroberfläche und verhindert dadurch die Auflagerung der gewöhnlich ebenfalls positiv geladenen Weichgriffmittel, welche somit in der wässrigen Behandlungsflotte verbleiben.

[0006] In der Praxis versucht man dieses Problem zu umgehen, indem man das Weichgriffmittel in einer ersten Behandlungsstufe vor dem Nachbehandlungsmittel appliziert. Ein Nachteil dieser Verfahrensweise ist jedoch neben schlechter Reproduzierbarkeit und der verlängerten Prozessdauer häufig eine durch Nebenreaktionen verursachte Verschlechterung des Weichgriffes. So blockieren beispielsweise Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte die für einen guten Weichgriff verantwortlichen Aminogruppen von aminofunktionellen Organopolysiloxanen, wodurch der gewünschte glatte und weiche Oberflächengriff unterdrückt wird.

[0007] Ein weiterer Nachteil dieser Verfahrensweise ist die Maskierung der Faseroberfläche und der unfixierten Farbstoffpartikel mit dem Weichgriffmittel, wodurch der Zugang des in der zweiten Stufe applizierten Nachbehandlungsmittels zum Farbstoff und damit die gewünschte Reaktion des Nachbehandlungsmittels mit dem zu fixierenden Farbstoff verhindert wird. Hieraus resultieren erhebliche Nachteile bei den Farbechtheitseigenschaften.

Aufgabenstellung

[0008] Es bestand daher ein Bedürfnis für eine Zubereitung, bei welcher ein Nachbehandlungsmittel und ein Weichgriffmittel zusammen in einer Form vorliegen, welche auch in einem einstufigen Applikationsprozess im Ausziehverfahren auf den modernen Jetfärbemaschinen verwendet werden kann. Dabei soll durch die Kombination der beiden Wirkkomponenten in einem Polymer gewährleistet sein, dass diese bei der Applikation gleichzeitig und gleichmäßig auf die Faser aufziehen. Auf diese Weise soll auf den textilen Substraten neben optimaler Farbstofffixierung ein guter Weichgriff mit guter Hydrophilie und geringer Vergilbungsneigung erreicht werden.

[0009] Aminofunktionelle Organopolysiloxane werden für die Behandlung textiler Substrate häufig in Form von wässrigen Emulsionen eingesetzt, um diesen einen weichen Griff zu verleihen.

[0010] Häufig werden Organopolysiloxane verwendet, welche in der Polymerkette lateral oder terminal mit Aminoethylaminopropyl- oder Aminopropylresten modifiziert sind. Diese aminofunktionellen Organopolysiloxane werden durch Protonierung mit schwachen Säuren und mit Hilfe von Emulgatoren zu wässrigen Mikroemul-

sionen formuliert.

[0011] Nachteile dieser Emulsionen sind die geringe Stabilität unter alkalischen Anwendungsbedingungen, eine schlechte Beständigkeit gegenüber Scherbeanspruchungen, eine ausgeprägte Vergilbungstendenz unter Temperaturbeanspruchung sowie ein starkes Schäumen während der Anwendung auf modernen Veredelungsmaschinen.

[0012] Viele textile Veredelungsprozesse erfordern die Anwendung hoher pH-Werte in den wässrigen Behandlungsbädern. So ist bei der Vorbehandlung, dem Bleichen und Färben cellulosischer Substrate stets die Verwendung hoher Mengen von Alkalien notwendig. Wird nach solchen Verfahrensschritten nicht ausreichend neutralisiert und sorgfältig ausgewaschen, so kann es in der nachfolgenden Behandlung mit z. B. Weichgriffmitteln auf Basis aminofunktioneller Organopolysiloxane zur Destabilisierung der Mikroemulsionen und damit zu erheblichen Abscheidungen des wasserunlöslichen Organopolysiloxanes im Behandlungsaggregat kommen. Diese Abscheidungen können sich dann direkt in Form von Flecken auf dem Textilgut niederschlagen, welche sich nur schwer oder gar nicht mehr entfernen lassen.

[0013] Die Destabilisierung der Emulsionen unter alkalischen Bedingungen ist auf eine Deprotonierung der aminofunktionellen Gruppen des Organopolysiloxanes zurückzuführen. Ohne die kationischen Ladungen am Organopolysiloxan kommt es zur Koaleszenz der Mikroemulsionspartikel und damit zur Bildung von unerwünschten Siliconöltröpfen in der Behandlungsflotte.

[0014] Aminofunktionelle Organopolysiloxane zeigen bei Anwendung auf Ausrüstungsmaschinen, welche hohe Scherkräfte auf die Behandlungsflotte ausüben, häufig ungenügende Stabilität der Zubereitung und verursachen damit ähnlich negative Folgen, wie sie beispielsweise durch einen starken Anstieg des pH-Wertes verursacht werden. Insbesondere auf den modernen voll- oder teilgefluteten Düsenfärbeapparaten treten während der Umpumpvorgänge hohe Scherbeanspruchungen auf, weshalb beispielsweise während einer Anwendung im Ausziehverfahren wiederum Emulsionsspaltung mit den unerwünschten Siliconablagerungen auf dem Textilsubstrat auftreten kann.

[0015] Ein weiterer Nachteil der Weichgriffmittel auf Basis aminofunktioneller Organopolysiloxane ist die starke Neigung zur Vergilbung, welche bei den behandelten, weißen und hellfarbigen textilen Substraten bei Trocknungstemperaturen über 120°C auftreten kann.

[0016] Weichgriffmittel auf Basis aminofunktioneller Organopolysiloxane enthalten meist größere Mengen an nichtionogenen Emulgatoren, wodurch die Schaumtendenz der Anwendungsflotten stark ansteigt. Hierdurch wird die universelle Anwendbarkeit auf den schnell laufenden Textilausrüstungsmaschinen, wie beispielsweise den Düsenfärbeapparaten eingeschränkt, weil der in diesen Apparaten durch die starke Mechanik erzeugte Schaum den Transport der zu behandelnden Ware in der Maschine, sowie den Stoffaustausch zwischen Behandlungsflotte und textilem Substrat erheblich behindert.

[0017] Um diese Nachteile zu vermeiden, werden in der Praxis häufig Mikroemulsionen von Organopolysiloxanen verwendet, welche quaternäre Ammoniumgruppen tragen. Diese Zubereitungen sind unter alkalischen Bedingungen stabil.

Stand der Technik

[0018] Je nach Herstellungsmethode erhält man quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxane, bei welchen die quaternären Funktionen seitlich (lateral), endständig (terminal) oder polymerrückenintern positioniert sind. Mischformen dieser unterschiedlichen Struktureinheiten innerhalb eines Polymers können ebenfalls hergestellt werden und sind als Handelsprodukt bekannt.

[0019] In der DE-OS 1493384 wird die Herstellung eines lateral mit quaternären Aminogruppen modifizierten Organopolysiloxans beschrieben. Ausgehend von einem Methylwasserstoffpolysiloxan mit lateralen Si-H-Einheiten wird durch Hydrosilylierung mit Allylglycidylether ein epoxyfunktionelles Organopolysiloxan erhalten, welches anschließend mit Dimethylamin umgesetzt wird. In einem letzten Schritt wird das so erhaltene aminofunktionelle Organopolysiloxan durch Protonierung oder Quaternierung mit Methyljodid in die quaternäre Ammoniumverbindung überführt. So hergestellte Zubereitungen werden für die Hydrophobierung von Glas- oder Aluminiumoberflächen empfohlen.

[0020] Ein anderer Syntheseweg zur Herstellung von Organopolysiloxanen mit lateralen angeordneten qua-

ternären Ammoniumgruppen ist in der DE-OS 19652524 beschrieben. Dabei werden Organopolysiloxane, modifiziert mit lateralen Aminoethylaminopropylgruppen durch Alkylierung mit Toluol-4-sulfonsäuremethylester in Gegenwart von Emulgatoren und Wasser in Mikroemulsionen überführt, welche als Weichgriffmittel zur Ausrüstung von Textilien geeignet sind.

[0021] Die Herstellung terminal modifizierter Organopolysiloxane ist aus US 4,891,166 bekannt. Dabei wird ein Organopolysiloxan mit endständigen Epoxygruppen in Gegenwart von Säure mit einem tertiären Amin umgesetzt. Unter Ringöffnung entstehen so lineare Organopolysiloxane mit terminal angeordneten quaternären Ammoniumgruppen. Die so hergestellten Zubereitungen werden für die Verwendung in Haarbehandlungsmitteln und Kosmetika empfohlen.

[0022] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung quaternär modifizierter Organopolysiloxane ist in der US 4,833,225 sowie der DE-OS 3705121 beschrieben. Die quaternären Ammoniumgruppen sind dabei aufgrund des Herstellungsverfahrens ausschließlich polymerrückenintern positioniert. Die Herstellung erfolgt beispielsweise durch platinkatalysierte Addition von Allylglycidether an α,ω -Wasserstoffdimethylpolysiloxan und anschließende Umsetzung des so erhaltenen α,ω -Diepoxypolysiloxanes mit einem ditertiären Alkyldiamin unter sauren Bedingungen. Als Anwendung ist Haarpflege vorgesehen.

[0023] Ähnliche Polymere werden in WO 02/10256 beschrieben. Es handelt sich dabei um mono- oder polyquaternär modifizierte Polysiloxane, in welchen zwei Polysiloxaneinheiten über Alkylenamin- oder Alkylenammoniumeinheiten miteinander verbunden sind. Die Herstellung erfolgt durch Alkylierung von tertiäre Aminogruppen enthaltenden, monofunktionellen Polysiloxanen mit reaktiven, monofunktionellen Halogen- oder Epoxygruppen enthaltenden Polysiloxanen. Letztere werden durch Hydrosilylierung monofunktioneller Methylwasserstoffpolysiloxanen mit halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern und epoxyfunktionellen Alkenen erhalten. Verwendung finden diese Polysiloxanverbindungen in kosmetischen Formulierungen, in Oberflächenbehandlungsmitteln und als Weichgriffmittel für Textilien.

[0024] In WO 02/10257 werden Polyammonium-Polysiloxan-Verbindungen beschrieben, welche zusätzliche Polyalkylenoxid-Struktureinheiten besitzen. Die Herstellung erfolgt durch Alkylierung von tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polysiloxanen mit Halogencarbonsäureestern. Diese werden aus den entsprechenden Halogencarbonsäuren und Polyalkylenoxid-Verbindungen hergestellt. Auch diese Polysiloxanverbindungen finden in kosmetischen Formulierungen, in Oberflächenbehandlungsmitteln und als Ausrüstungsmittel für Textilien Verwendung.

[0025] In WO 02/18528 werden Zubereitungen beschrieben, welche lineare, polyquaternär modifizierte Organopolysiloxane enthalten. Diese Zubereitungen finden Verwendung in der Haushaltswäsche, wo sie den damit behandelten Textilien einen weichen Griff, Knitterarmut, Elastizität, vorteilhafte Bügel- und Parfümierungseigenschaften sowie Dimensions- und Formstabilität verleihen.

[0026] DE-OS 10036533 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von polyquaternären Organopolysiloxanen und deren Verwendung als waschbeständige hydrophile Weichmacher für Textilien. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von α,ω -Diepoxypolysiloxanen mit einer Mischung aus einem tertiären Amin und einem ditertiären Diamin. Die so erhaltenen Organopolysiloxane besitzen polymerrückeninterne Diammoniumgruppen.

[0027] Die aus den zitierten Schriften bekannten, quaternäre Ammoniumgruppen enthaltenden Polysiloxane können zwar als Weichgriffmittel auf textilen Substraten eingesetzt werden, zeigen jedoch aufgrund ihrer stets sehr niedrigen kationischen Ladungsdichte nur eine mäßige Farbechtheitsverbesserung bei Direkt- oder Reaktivfärbungen.

[0028] Quaternierte Polyalkylenamine sind in DE-A1 19849190, DE-A1 2521960, DE-A1 2629922 und DE-A1 2838878 beschrieben. Die Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von ditertiären Aminen mit Alkylendihalogeniden. So wird beispielsweise in DE-A1 2629922 ein Diamin und ein Alkylendihalogenid in Gegenwart von Methanol während 60 bis 100 Stunden unter Rückflussbedingungen umgesetzt. Charakteristisch für die Synthese dieser Verbindungen sind die sehr langen Umsetzungszeiten. Die so erhaltenen quaternierten Polyalkylenamine finden hauptsächlich als Haarbehandlungsmittel Verwendung.

[0029] In US 6,025,322 werden polykationische Verbindungen beschrieben, welche durch Umsetzung von Piperazinderivaten mit Dihalogeniden, Epihalohydrinen oder Bisepoxyverbindungen hergestellt werden. Die so hergestellten Polymere werden als Nachbehandlungsmittel für gefärbte Textilien zur Verbesserung der Farbechtheiten eingesetzt.

[0030] So hergestellte und als Handelsprodukte erhältliche, quaternierte Polyalkylenamine bewirken zwar eine befriedigende Farbechtheitsverbesserung, sind aber zum Weichmachen von textilen Substraten nicht geeignet.

[0031] In unerwarteter Weise haben die Erfinder nun festgestellt, dass die nachteiligen Effekte der jeweils bekannten Textilhilfsmittel vermieden werden können, wenn man die anspruchsgemäßen Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymere (B) einsetzt.

[0032] Zu deren Herstellung werden im allgemeinen Polysiloxanblöcke mit aminofunktionellen Gruppen mit Alkylendihalogeniden teilweise- oder vollständig quaterniert und anschließend die verbleibenden Halogengruppen unter Kettenverlängerung mit tertiären Alkylendiaminen und/oder sekundären Monoaminen umgesetzt. Man erhält auf diese Weise ein Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymer, welches einen guten Weichgriff und eine gute Farbstofffixierung erzielt.

[0033] Die Herstellung des Organopolysiloxanblocks (S) erfolgt analog WO 02/10256-A1, Beispiel 1, Teil 1a) unter Verwendung eines Polydimethylsiloxanes mit terminalen Epoxigruppen, hergestellt analog DE-A1 3705121, Beispiel 1.

[0034] Die Herstellung des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B) erfolgt analog zu DE-A1 19849190 (einziges Beispiel), DE-A1 2521960 (Beispiele für die Herstellung der Polymeren der Formel I, Beispiel 2), DE-A1 2629922 (Herstellungsbeispiele, Beispiel 1) und DE-A1 2838878 (Herstellungsbeispiel 1). Dabei werden die oben beschriebenen Organopolysiloxanverbindungen mit Alkylendihalogeniden und ditertiären Dialkylendiaminen und/oder sekundären Monoaminen umgesetzt, wobei sich während dieser Umsetzung der Polyammoniumblock (Q) bildet.

[0035] Durch die anspruchsgemäßen Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymere (B) ist gewährleistet, dass die Applikation einstufig im Ausziehverfahren auf den modernen Jetfärbemaschinen durchgeführt werden kann und ein gleichmäßiges Aufziehen auf die Faser erzielt. Die Anwendungsflotten zeigen eine hohe Stabilität in einem breiten pH-Wertbereich (insbesondere zwischen pH 7 und 12) sowie nur eine geringe Schaumtendenz auf schnell laufenden Textilveredelungsmaschinen, wie z. B. den modernen Jetfärbeapparaten.

[0036] Die mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen behandelten textilen Substrate weisen neben den guten Weichgriff- und Farbechtheitseigenschaften eine hohe Vergilbungsresistenz bei hellen Farbtönen auf. Weiterhin zeichnen sich die behandelten Textilien, insbesondere Bade- und Handtücher sowie Unterwäsche und Sportbekleidung durch hohe Saugfähigkeiten aus.

[0037] Der erste Gegenstand der Erfindung sind wässrige Zubereitungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an

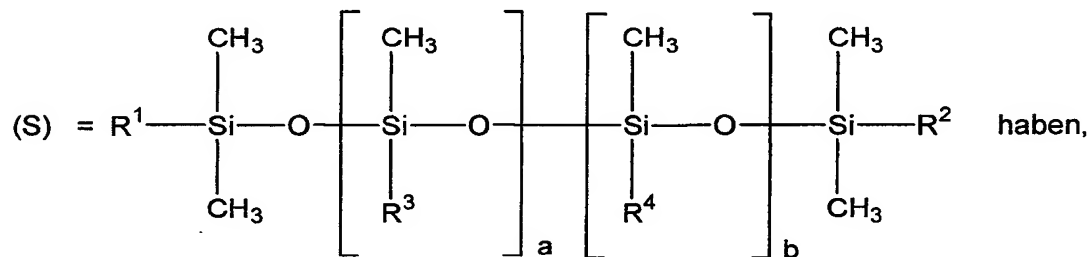
(1) 5 bis 80 Gewichtsprozent eines linearen oder verzweigten Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B), bestehend aus

– 1 – 20, bevorzugt 1 – 10, insbesondere aus 1 – 5 wiederkehrenden Organopolysiloxanblöcken (S) und

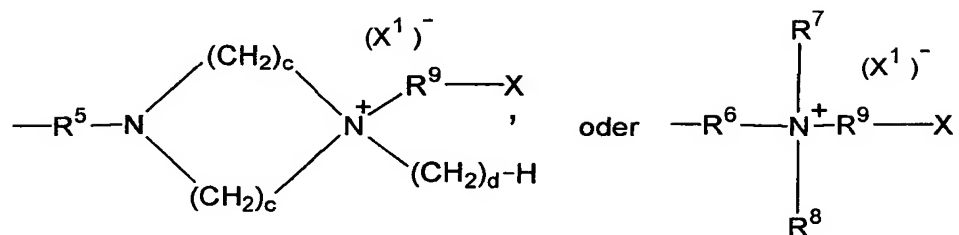
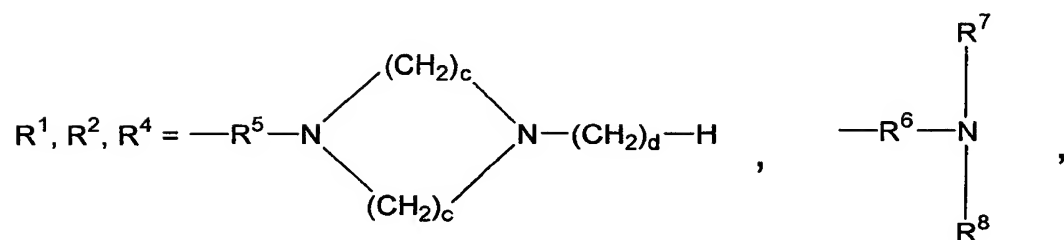
– 1 – 20, bevorzugt 1 – 10, insbesondere aus 1 – 5 wiederkehrenden Polyammoniumblöcken (Q),

wobei die Blöcke (S) und (Q) alternierend angeordnet sind,

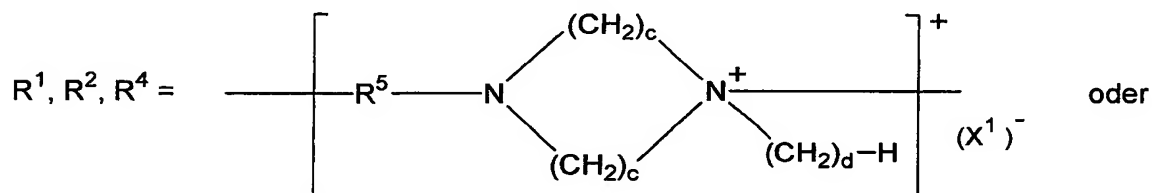
die Organopolysiloxanblöcke (S) die Bedeutung

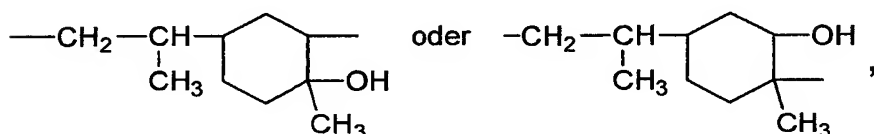
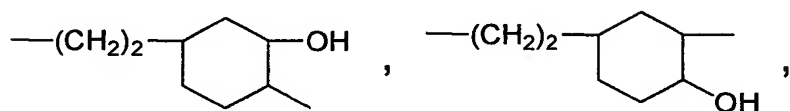
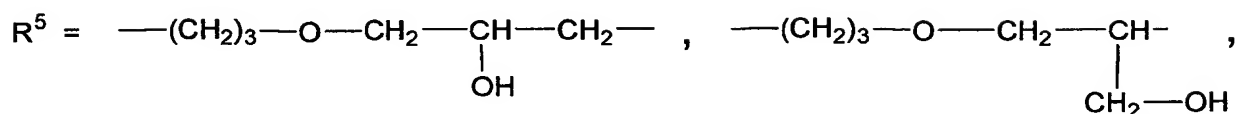
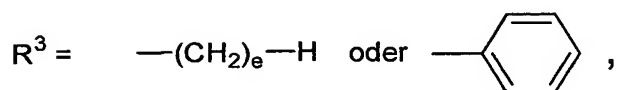
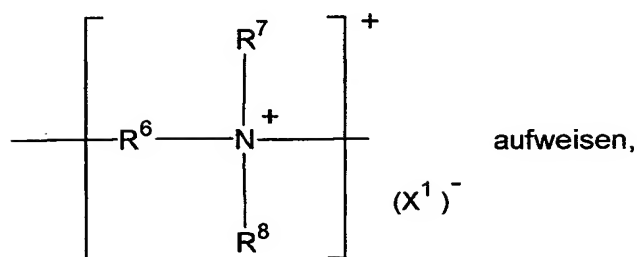


worin die Reste R^1 , R^2 und R^4 , unabhängig voneinander, im Falle des Vorliegens als Endgruppen des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B) die Struktur

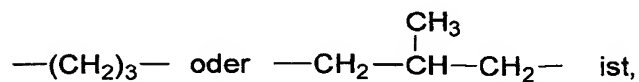


aufweisen, R¹ und R² gegebenenfalls auch Trimethylsiloxygruppen sind und worin ferner diese Reste R¹, R² und R⁴, unabhängig voneinander, im Falle des Vorliegens als Brücke von den Organopolysiloxanblöcken (S) zu den Polyammoniumblöcken (Q) die Struktur

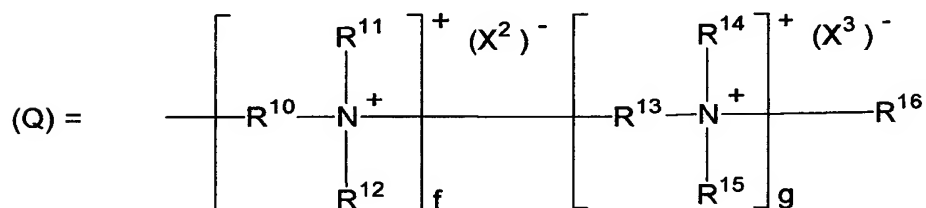




R^6 = einer der bei R^5 definierten Reste oder



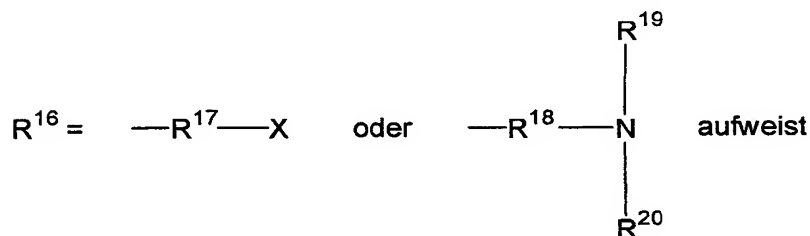
R^7 und R^8 gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Methylgruppe sind,
a eine ganze Zahl von 5 – 200, vorzugsweise 15 – 100,
b eine ganze Zahl von 0 – 5, vorzugsweise 0 – 2,
c die ganze Zahl 2 oder 3, vorzugsweise 2,
d eine ganze Zahl von 1 – 18, vorzugsweise 1 – 4,
e eine ganze Zahl von 1 – 10, vorzugsweise 1, ist
und wobei die mit den Indices a und b versehenen Einheiten statistisch verteilt sind,
die Polyammoniumblöcke (Q) die Bedeutung



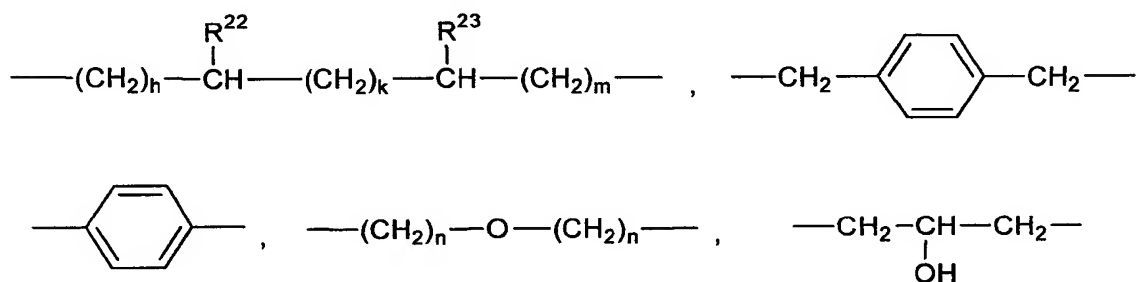
haben,

worin f und g ganze Zahlen von 0 – 50, vorzugsweise 1 – 20 bedeuten, wobei die Summe von f und g mindestens 1 ist und wobei die mit den Indices f und g versehenen Einheiten statistisch und/oder alternierend angeordnet sind

und worin der Rest R^{16} im Falle des Vorliegens als Endgruppe des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B), die Struktur



und worin ferner dieser Rest R^{16} im Falle des Vorliegens als Brücke von den Organopolysiloxanblöcken (S) zu den Polyammoniumblöcken (Q) die Struktur $R^{16} = -R^{21}-$ aufweist, R^9 , R^{10} , R^{13} , R^{17} , R^{18} und R^{21} gleiche oder verschiedene Reste der Bedeutung



oder $-(\text{CH}_2)_p\text{---}NH\text{---}CO\text{---}NH\text{---}(\text{CH}_2)_r\text{---}$ sind,

R^{22} und R^{23} ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten,

h, k und m jeweils eine ganze Zahl von 0 – 18, vorzugsweise 0 – 6, besonders bevorzugt 0 – 4 sind, wobei die Summe von h, k und m höchstens 18, vorzugsweise 4, ist,

n, p und r jeweils die ganze Zahl 2 oder 3 sind,

R^{11} , R^{12} , R^{14} , R^{15} , R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei eine Methylgruppe bevorzugt ist, eine cycloaliphatische Gruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe stehen,

$(X^1)^-$, $(X^2)^-$ und $(X^3)^-$ jeweils unabhängig voneinander Br^- und/oder Cl^- sind

und

X unabhängig voneinander -Br oder -Cl ist,

wobei der Gesamtstickstoffgehalt des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B) 2,0 bis 7,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3,0 bis 6,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B) beträgt und gegebenenfalls vorhandene, tertiäre Stickstoffatome protoniert sein können,

(2) 0 bis 30 Gewichtsprozent eines Emulgators,

(3) 0 bis 25 Gewichtsprozent eines Hydrotropikums und

(4) 20 bis 95 Gewichtsprozent Wasser.

[0038] Sämtliche Gewichtsangaben der Komponenten (1) bis (4) der erfindungsgemäßen Zubereitungen beziehen sich auf die Gesamtzusammensetzung der erfindungsgemäßen Zubereitung. Als bevorzugte Bereiche sind für die Komponente (1) ein Bereich von 10 – 40, insbesondere von 15 – 30 Gewichtsprozent zu nennen. Sofern die Komponente (2) zugesetzt wird, liegt deren Konzentration bevorzugt im Bereich von 0,1 – 20, insbesondere von 0,3 – 10 Gewichtsprozent. Sofern die Komponente (3) zugesetzt wird, liegt deren Konzentration bevorzugt im Bereich von 1 – 20, insbesondere von 2 – 15 Gewichtsprozent. Der bevorzugte Bereich der Komponente (4) liegt bei 40 – 90, insbesondere jedoch zwischen 50 – 80 Gewichtsprozent.

[0039] Die Herstellung der Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymeren (B) (Komponente (1)) erfolgt nach Methoden, welche dem Fachmann bekannt sind. So können beispielsweise durch Equilibrierung von terminal oder lateral aminofunktionellen Organopolysiloxanen in Gegenwart bekannter Equilibrierungskatalysatoren die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanblöcke (S) synthetisiert werden.

[0040] In weiteren Reaktionsschritten werden die so erhaltenen Organopolysiloxanblöcke (S), welche in terminaler und/oder lateraler Position aminofunktionelle Gruppen tragen, zunächst mit Alkylendihalogeniden teilweise oder vollständig quaterniert und die so erhaltenen, terminal und/oder lateral an den Organopolysiloxanrücken gebundenen Halogengruppen mit tertiären Alkylendiaminen und/oder sekundären Monoaminen umgesetzt, wobei unter Kettenverlängerung die Polyammoniumblöcke (Q) entstehen.

[0041] Als optional einzusetzende Emulgatoren (Komponente (2)) können solche auf kationischer, nichtionogener oder amphoterer Basis oder Mischungen dieser Verbindungen Verwendung finden. Vorzugsweise werden Ethoxilierungsprodukte aliphatischer Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet, die bis zu 50 Mol Ethylenoxid angelagert enthalten. Die Alkohole können bevorzugt 8 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten; sie können gesättigt, linear oder vorzugsweise verzweigt sein und können allein oder in Mischung zur Anwendung gelangen.

[0042] Von besonderem Vorteil hinsichtlich niedriger Schaumentwicklung in den Anwendungsflotten sind Alkohole der erwähnten Zusammensetzung, wenn deren Alkylenoxidrest aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid in statistischer Verteilung und vorzugsweise in blockartiger Verteilung aufgebaut ist.

[0043] Nichtionogene Emulgatoren aus der Gruppe der ethoxilierten, verzweigten aliphatischen Alkohole haben sich aufgrund ihrer günstigen Gesamteigenschaften ganz besonders bewährt. Deshalb werden z.B. Ethoxilate des 2,6,8-Trimethyl-4-nonanols, des Isodecylalkoholes oder des Isotridecylalkoholes mit jeweils 2 bis 50 Mol, insbesondere 3 bis 15 Mol angelagertem Ethylenoxid für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt.

[0044] Ein besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, dass in vielen Fällen kein Emulgator mitverwendet wird. Bevorzugt sind daher solche Zubereitungen, die frei von Emulgatoren sind.

[0045] Die optional einzusetzende Komponente (3), ein Hydrotropikum, kann üblicherweise aus der Gruppe der polyfunktionellen Alkohole ausgewählt werden. So können Dialkohole mit 2 – 10, bevorzugt 2 – 6, insbesondere jedoch 2 – 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül eingesetzt werden. Gut geeignet sind auch deren Mono- und Diether sowie die Mono- und Diester dieser Dialkohole. Als besonders bevorzugt zu verwendende Beispiele für die Komponente (3) sind Butyldiglykol, 1,2-Propylenglykol und Dipropylenglykol zu nennen.

[0046] Die anspruchsgemäßen Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymere (B) besitzen in Abhängigkeit von der Anzahl der im Polymermolekül befindlichen hydrophilen, funktionellen Gruppen im allgemeinen bereits eine gute Wasserlöslichkeit. Sofern diese im Einzelfall ungenügend sein sollte, kann es notwendig sein, Zubereitungen aus den Komponenten (1) bis (4) unter Verrühren bei 70°C in Gegenwart geringer Mengen von organischen Säuren (zum Beispiel Essigsäure oder Milchsäure) herzustellen, um das Polymer in die aus wässrigem Medium anwendbare Form einer Emulsion zu bringen.

[0047] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Zubereitungen gemäß Anspruch 1 als Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung des Weichgriffs und der Farbechtheiten, insbesondere der Kontakt- und Waschechtheiten von Direkt- und Reaktivfärbungen auf zellulosischen Substraten.

[0048] Bei der Anwendung wird das Nachbehandlungsmittel zwecksmäßig im Anschluss an den Färbeprozess in einem separaten Arbeitsschritt auf das Substrat aufgetragen. Dabei kann die Applikation sowohl gemäß dem Trocken-in-Nass- als auch gemäß dem Nass-in-Nassverfahren durch Zwangsapplikation auf dem Foulard erfolgen.

[0049] Eine besonders bevorzugte und vorteilhafte Anwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgt im Ausziehverfahren durch Behandeln des Substrates mit der Anwendungsflotte. Während dieses Vorganges zieht das anspruchsgemäße Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymer (B) bevorzugt unter schwach sauren Bedingungen aus der Anwendungsflotte auf das zu behandelnde Substrat gleichmäßig auf. Anschließend erfolgt eine Vortrocknung durch Abschleudern oder Abquetschen auf dem Foulard und eine abschließende Trocknungspassage.

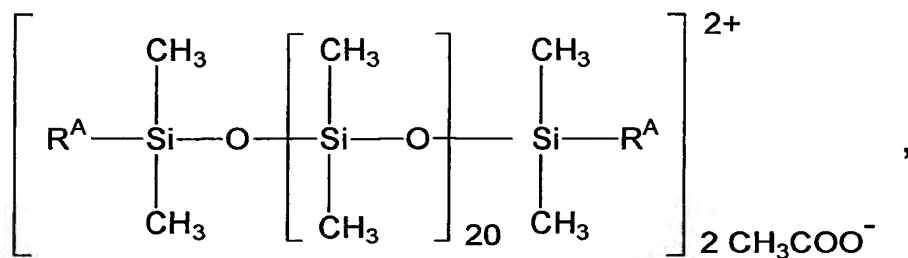
[0050] Die Konzentration der erfindungsgemäßen Zubereitungen in den Anwendungsflotten wird so gewählt, dass die Substrate nach ihrer Behandlung zwischen 0,2 und 2,0 Gewichtsprozent der anspruchsgemäßen Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymere (B), bezogen auf das Gewicht des Substrates enthalten.

Ausführungsbeispiel

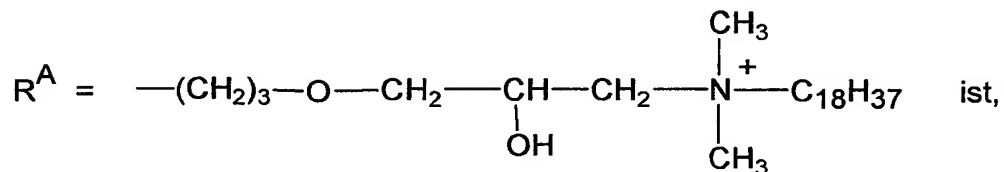
[0051] Die Erfindung wird mit den nachfolgenden Beispielen näher erläutert. Bei den für die Polymerketten angegebenen Indices, die in den Formeln der Zubereitungsbeispiele erscheinen, handelt es sich jeweils um Durchschnittswerte. Die Zubereitungsbeispiele werden durch einfaches Verrühren der Einzelkomponenten bei Raumtemperatur hergestellt.

Zubereitungsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

[0052] Analog zu US 4,891,166, Beispiel 1 werden 20 Gramm eines Organopolysiloxanes mit terminal positionierten und quaternierten Aminogruppen der allgemeinen Formel



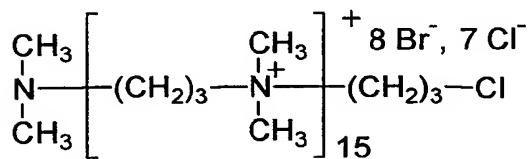
wobei



hergestellt und anschließend mit 5 Gramm Isotridecylalkohol mit 6 Ethylenoxidgruppen, 5 Gramm Isodecylalkohol mit 7 Ethylenoxidgruppen und 7 Gramm Butyldiglykol in 63 Gramm Wasser bei 30°C verrührt. Man erhält 100 Gramm einer Mikroemulsion mit einem Gesamtstickstoffgehalt von 0,22 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung.

Zubereitungsbeispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

[0053] Analog zu dem Beispiel der DE-A1 19849190 werden 16 Gramm einer Verbindung der allgemeinen Formel

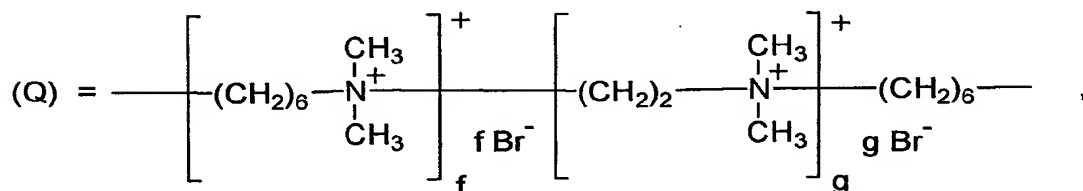
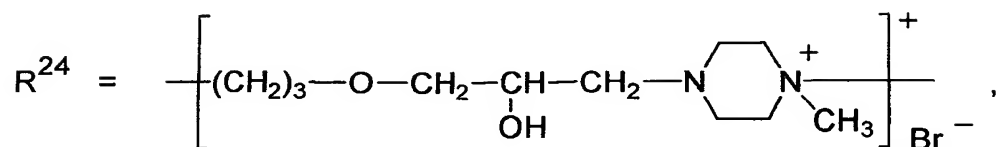
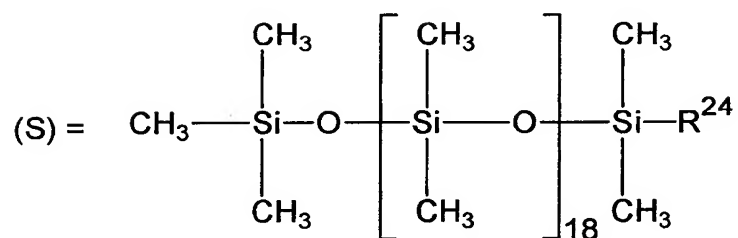


unter Verwendung von 1-Brom-3-chlorpropan und N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin in 84 Gramm Wasser hergestellt.

Zubereitungsbeispiel 3 (erfindungsgemäß)

[0054] Die Herstellung des Organopolysiloxanblocks (S) erfolgt analog WO 02/10256-A1, Beispiel 1, Teil 1a) unter Verwendung eines Polydimethylsiloxanes mit terminalen Epoxigruppen und einer durchschnittlichen Kettenlänge von 20 Einheiten, hergestellt analog DE-A1 3705121, Beispiel 1.

[0055] Das Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymer (B) wird analog zu dem Beispiel der DE-A1 19849190 unter Verwendung des Organopolysiloxanblocks (S), 1,6-Dibromhexan und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin synthetisiert, wobei sich während der Umsetzung der Polyammoniumblock (Q) bildet.



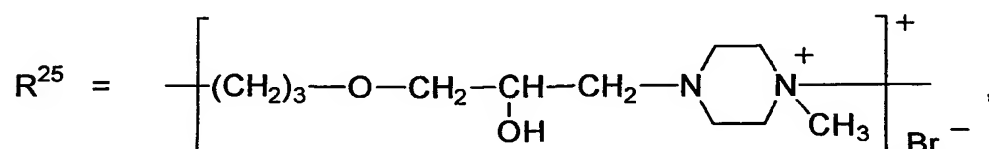
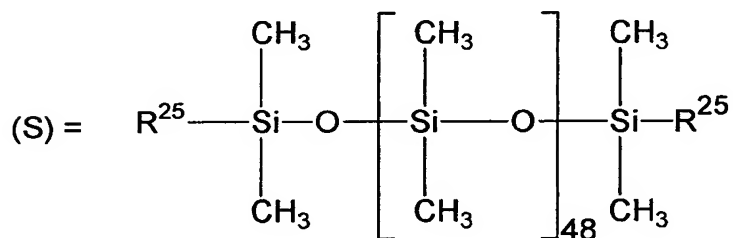
$f, g = 16$, wobei die mit den Indices f und g versehenen Einheiten alternierend angeordnet sind.

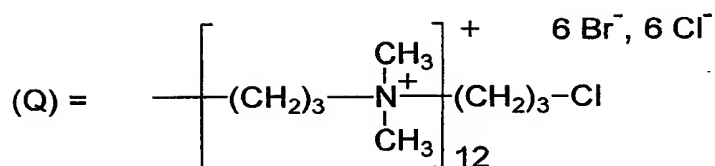
[0056] Eine Zubereitung wird aus 28 Gramm des so hergestellten Polyammonium-Organopolysiloxan-Blockcopolymer (B) (Komponente (1)) durch Verrühren mit 14 Gramm Butyldiglykol (Komponente (3)) und 56 Gramm Wasser (Komponente (4)), welches mit 2 Gramm Essigsäure 60 % versetzt ist, hergestellt. Der Gesamtstickstoffgehalt beträgt 5,4 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1).

Zubereitungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0057] Die Herstellung des Organopolysiloxanblocks (S) erfolgt analog WO 02/10256-A1, Beispiel 1, Teil 1a) unter Verwendung eines Polydimethylsiloxanes mit terminalen Epoxigruppen und einer durchschnittlichen Kettenlänge von 50 Einheiten, hergestellt analog DE -A1 3705121, Beispiel 1.

[0058] Das Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymer (B) wird analog zu dem Beispiel der DE-A1 19849190 unter Verwendung des Organopolysiloxanblocks (S), 1-Brom-3-chlorpropan und N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin synthetisiert, wobei sich während der Umsetzung der Polyammoniumblock (Q) bildet.



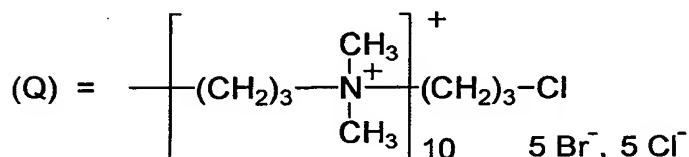
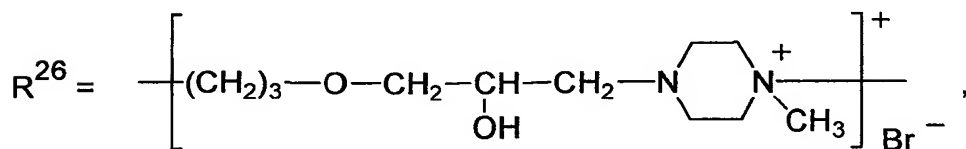
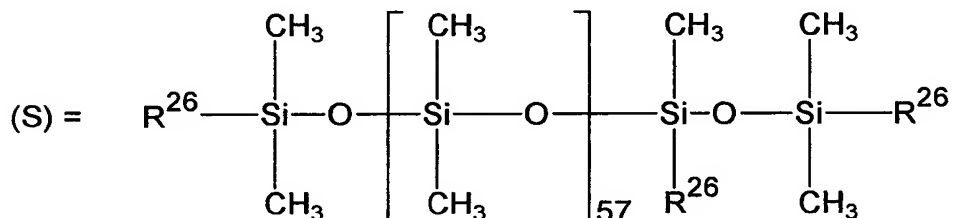


[0059] Eine Zubereitung wird aus 28 Gramm des so hergestellten Polyammonium-Organopolysiloxan-Blockcopolymers (B) (Komponente (1)) durch Verrühren mit 1 Gramm Isotridecylalkohol mit 6 Ethylenoxidgruppen (Komponente (2)), 5 Gramm Butyldiglykol (Komponente (3)) in 64 Gramm Wasser (Komponente (4)), welches mit 2 Gramm Essigsäure 60 % versetzt ist, hergestellt. Der Gesamtstickstoffgehalt beträgt 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1).

Zubereitungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)

[0060] Die Herstellung des Organopolysiloxanblocks (S) erfolgt analog WO 02/10256-A1, Beispiel 1, Teil 1a) unter Verwendung eines Polydimethylsiloxanes mit terminalen und lateralen Epoxigruppen und einer durchschnittlichen Kettenlänge von 60 Einheiten, hergestellt analog DE-A1 3705121, Beispiel 1.

[0061] Das Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymer (B) wird analog zu dem Beispiel der DE-A1 19849190 unter Verwendung des Organopolysiloxanblocks (S), 1-Brom-3-chlorpropan und N,N,N',N'-Tetramethylpropyldiamin synthetisiert, wobei sich während der Umsetzung der Polyammoniumblock (Q) bildet.



[0062] Eine Zubereitung wird aus 28 Gramm des so hergestellten Polyammonium-Organopolysiloxan-Blockcopolymers (B) (Komponente (1)) durch Verrühren mit 5 Gramm Butyldiglykol (Komponente (3)) in 65 Gramm Wasser (Komponente (4)), welches mit 2 Gramm Essigsäure 60 % versetzt ist, hergestellt. Der Gesamtstickstoffgehalt beträgt 5,1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1).

Anwendungsbeispiele

[0063] Die Ausrüstungen mit den Produkten der Zubereitungsbeispiele 1 – 5 erfolgten im Ausziehverfahren und im Foulardverfahren.

I. Bewertung der Farbechtheiten, des Weichgriffs und der Hydrophilie im Ausziehverfahren

[0064] Für die Bewertung der Farbechtheiten, des Weichgriffs und der Hydrophilie wurden Testgewebe (Baumwollmaschenware 200 g/m²) gemäß der nachfolgend beschriebenen Rezepturen erst gefärbt und anschließend im Ausziehverfahren nachbehandelt.

Färbung mit substantivem Farbstoff

Laborfärbeapparat:	Labortaumelbecherfärbeapparat
Substrat:	Baumwoll-Nessel, abgekocht und auf Farbweiß vorgebleicht
Färbebad:	<ul style="list-style-type: none"> – 2 % vom Warengewicht Sirius Light Blue BRR (C.I. 34140) – 20 g/l Natriumsulfat wasserfrei – 2 g/l handelsübliches Netzmittel
Flottenverhältnis:	1 : 25
Färbebedingungen:	<ul style="list-style-type: none"> – mit 10 °C pro Minute auf 98 °C aufheizen, – 60 Minuten bei dieser Temperatur halten, – 10 Minuten spülen.

Färbung mit Reaktivfarbstoffen

Laborfärbeapparat:	Labortaumelbecherfärbeapparat
Substrat:	Baumwoll-Trikot, abgekocht und auf Farbweiß vorgebleicht
Färbebad:	<ul style="list-style-type: none"> – 4 % vom Warengewicht Procion Red HE-7B (C.I. 15620) – 2 % vom Warengewicht Procion Yellow HE-4R (C.I. ReactiveYellow 84) – 70 g/l Natriumsulfat wasserfrei – 25 g/l Soda wasserfrei – 1 g/l handelsübliches Netzmittel
Flottenverhältnis:	1 : 25
Färbebedingungen:	<ul style="list-style-type: none"> – mit 10 °C pro Minute auf 80 °C aufheizen, – 60 Minuten bei dieser Temperatur halten, – 10 Minuten spülen.

Ausrüstung im Ausziehverfahren

Laborausrüstungsapparat:	Labortaumelbecherfärbeapparat
Ausrüstungsflotte:	Die Einsatzmengen der jeweiligen Produkte der Zubereitungsbeispiele 1 – 5 können der Tabelle 1 entnommen werden. Die Ausrüstungsflotte enthält 4 g/l Na ₂ SO ₄ . Der pH-Wert wird auf 5 – 6 eingestellt.
Flottenverhältnis:	1 : 15
Ausrüstungsbedingungen:	<ul style="list-style-type: none"> – 20 Minuten bei 20°C behandeln, – 2 Minuten kalt spülen, – abschleudern, – bei 80°C im Wärmeschrank trocknen.

Tabelle 1- Einsatzmengen im Ausziehverfahren

[0065] Die jeweiligen Einsatzmengen der Produkte der Zubereitungsbeispiele 1 – 5 in den Anwendungsbeispielen 1 – 6 richtet sich nach dem Warengewicht und sind in der Tabelle 1 in Gewichtsprozent vom Warengewicht angegeben.

	Zubereitung nach Bei- spiel 1	Zubereitung nach Bei- spiel 2	Zubereitung nach Bei- spiel 3 (er- findungs- gemäß)	Zubereitung nach Bei- spiel 4 (er- findungs- gemäß)	Zubereitung nach Bei- spiel 5 (er- findungs- gemäß)
Anwendungsbeispiel 1	3				
Anwendungsbeispiel 2		3			
Anwendungsbeispiel 3	3	3			
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)			3		
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)				3	
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)					3

Farbechtheitsbewertung – Ausziehverfahren

Tabelle 2 – Waschechtheit – Ausziehverfahren

Waschechtheit nach DIN EN ISO 105-C05, 30 Minuten bei 40°C Baumwolle, gefärbt mit substantivem Farbstoff			
	Änderung der Nuance	Anbluten des Baumwoll-Begleitgewebes	Anbluten des Woll-Begleitgewebes
Anwendungsbeispiel 1	5	1	4 – 5
Anwendungsbeispiel 2	5	3	4 – 5
Anwendungsbeispiel 3	5	2	4 – 5
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	5	3	4 – 5
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	5	3	4 – 5
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	5	3	4 – 5
Unbehandelt	5	1	4 – 5

Tabelle 3 – Waschechtheit – Ausziehverfahren

Waschechtheit nach DIN EN ISO 105-C05, 30 Minuten bei 60°C Baumwolle, gefärbt mit Reaktivfarbstoffen			
	Änderung der Nuance	Anbluten des Baumwoll-Begleitgewebes	Anbluten des Woll-Begleitgewebes
Anwendungsbeispiel 1	5	1 – 2	2 – 3
Anwendungsbeispiel 2	5	3	3
Anwendungsbeispiel 3	5	2 – 3	2 – 3
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	5	3	3
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	5	3	3
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	5	3	3 – 4
Unbehandelt	5	1	2 – 3

Tabelle 4 – Wasserechtheit – Ausziehverfahren

Wasserechtheit nach DIN 54006 Baumwolle, gefärbt mit substantivem Farbstoff			
	Änderung der Nuance	Anbluten des Baumwoll-Begleitgewebes	Anbluten des Woll-Begleitgewebes
Anwendungsbeispiel 1	5	1	2 – 3
Anwendungsbeispiel 2	5	5	5
Anwendungsbeispiel 3	5	4 – 5	5
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Unbehandelt	5	1	2 – 3

Tabelle 5 – Wasserechtheit – Ausziehverfahren

Wasserechtheit nach DIN 54006 Baumwolle, gefärbt mit Reaktivfarbstoffen			
	Änderung der Nuance	Anbluten des Baumwoll-Begleitgewebes	Anbluten des Woll-Begleitgewebes
Anwendungsbeispiel 1	5	2 - 3	3 - 4
Anwendungsbeispiel 2	5	5	5
Anwendungsbeispiel 3	5	4 – 5	5
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Unbehandelt	5	1 - 2	2 – 3

Tabelle 6 – Schweißechtheit – Ausziehverfahren

Schweißechtheit nach DIN 54020 Baumwolle, gefärbt mit substantivem Farbstoff			
	Änderung der Nuance	Anbluten des Baumwoll-Begleitgewebes	Anbluten des Woll-Begleitgewebes
Anwendungsbeispiel 1	5	1 - 2	3
Anwendungsbeispiel 2	5	5	5
Anwendungsbeispiel 3	5	4 – 5	5
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Unbehandelt	5	1	3

Tabelle 7 – Schweißechtheit – Ausziehverfahren

Schweißechtheit nach DIN 54020 Baumwolle, gefärbt mit Reaktivfarbstoffen			
	Änderung der Nuance	Anbluten des Baumwoll-Begleitgewebes	Anbluten des Woll-Begleitgewebes
Anwendungsbeispiel 1	5	2 - 3	4
Anwendungsbeispiel 2	5	5	5
Anwendungsbeispiel 3	5	4 – 5	5
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	5	5	5
Unbehandelt	5	1 - 2	4 - 5

Griffbeurteilung

[0066] Die Beurteilung des Griffcharakters der behandelten, mit substantivem Farbstoff gefärbten Testgewebe unterliegt individuell unterschiedlichen, subjektiven Kriterien. Um trotzdem zu aussagekräftigen Ergebnissen zu kommen, ist eine Beurteilung durch mindestens 5 Testpersonen erforderlich. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach statistischen Methoden, wobei die Notenstufe 1 den weichsten, angenehmsten Griff, die Notenstufe 6 den härtesten, am wenigsten oberflächenglatten und unangenehmsten Griff darstellt.

Tabelle 8 – Griffbeurteilung – Ausziehverfahren

	Griffbewertungsnote innerhalb der Testreihe
Anwendungsbeispiel 1	3
Anwendungsbeispiel 2	6
Anwendungsbeispiel 3	4
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	2
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	1
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	1
Unbehandelt	6

Hydrophilie – Ausziehverfahren

[0067] Die Beurteilung der Hydrophilie erfolgte auf dem behandelten, mit substantivem Farbstoff gefärbten Testgewebe gemäß des TEGEWA-Tropftestes (Melliand Textilberichte 68 (1987), 581 – 583).

Tabelle 9 – Hydrophilie – Ausziehverfahren

	Einsinkzeit (sec)
Anwendungsbeispiel 1	< 2
Anwendungsbeispiel 2	< 2
Anwendungsbeispiel 3	< 2
Anwendungsbeispiel 4 (erfindungsgemäß)	< 2
Anwendungsbeispiel 5 (erfindungsgemäß)	< 2
Anwendungsbeispiel 6 (erfindungsgemäß)	< 2
Unbehandelt	< 2

II. Bewertung der Farbechtheiten, des Weichgriffs und der Hydrophilie im Foulardverfahren

[0068] Für die Bewertung der Farbechtheiten, des Weichgriffs und der Hydrophilie wurden Testgewebe (Baumwollmaschenware 200 g/m²) gemäß der oben beschriebenen Rezepturen erst gefärbt und anschließend im Foulardverfahren nachbehandelt.

Ausrüstung im Foulardverfahren

Laborausrüstungsapparat:
Ausrüstungsflotte:

Laborfoulard
Die Einsatzmengen der jeweiligen Produkte der Zubereitungsbeispiele 1 – 5 können der Tabelle 10 entnommen werden. Der pH-Wert der Ausrüstungsflotte wird auf 5 – 6 eingestellt.

Flottenverhältnis:
Ausrüstungsbedingungen:

1 : 15
– Flottenaufnahme 80%
– bei 150 °C 5 min in einem Schubladentrocknen trocknen

Tabelle 10 – Einsatzmengen im Foulardverfahren

[0069] Die jeweiligen Einsatzmengen der Produkte der Zubereitungsbeispiele 1 – 5 in den Anwendungsbeispielen 7 – 12 werden in Gramm pro Liter Ausrüstungsflotte angegeben.

	Zubereitung nach Bei- spiel 1	Zubereitung nach Bei- spiel 2	Zubereitung nach Bei- spiel 3 (er- findungs- gemäß)	Zubereitung nach Bei- spiel 4 (er- findungs- gemäß)	Zubereitung nach Bei- spiel 5 (er- findungs- gemäß)
Anwendungsbeispiel 7	20				
Anwendungsbeispiel 8		20			
Anwendungsbeispiel 9	20	20			
Anwendungsbeispiel 10 (erfindungsgemäß)			40		
Anwendungsbeispiel 11 (erfindungsgemäß)				30	
Anwendungsbeispiel 12 (erfindungsgemäß)					30

Farbechtheitsbewertung – Foulardverfahren

[0070] Diese ist tabellarisch nicht separat aufgeführt, da die erfindungsgemäß erzielten Ergebnisse mit denen der im Ausziehverfahren behandelten Testgewebe identisch oder graduell besser sind. Dies trifft sowohl auf die Färbungen mit den Reaktiv- als auch Substantivfarbstoffen zu.

Tabelle 11 – Griffbeurteilung – Foulardverfahren

	Griffbewertungsnote innerhalb der Testreihe
Anwendungsbeispiel 7	2
Anwendungsbeispiel 8	6
Anwendungsbeispiel 9	3,5
Anwendungsbeispiel 10 (erfindungsgemäß)	2
Anwendungsbeispiel 11 (erfindungsgemäß)	1
Anwendungsbeispiel 12 (erfindungsgemäß)	1
Unbehandelt	6

Hydrophilie – Foulardverfahren

[0071] Die Beurteilung der Hydrophilie erfolgte auf dem behandelten, mit substantivem Farbstoff gefärbten Testgewebe gemäß des TEGEWA-Tropftestes (Melliand Textilberichte 68 (1987), 581 – 583).

Tabelle 12 – Hydrophilie – Foulardverfahren

	Einsinkzeit (sec)
Anwendungsbeispiel 7	< 2
Anwendungsbeispiel 8	< 2
Anwendungsbeispiel 9	< 2
Anwendungsbeispiel 10 (erfindungsgemäß)	< 2
Anwendungsbeispiel 11 (erfindungsgemäß)	< 2
Anwendungsbeispiel 12 (erfindungsgemäß)	< 2
Unbehandelt	< 2

Vergilbung auf weißen Waren – Foulardverfahren

[0072] Abschnitte einer gebleichten, nicht optisch aufgehellten Baumwoll-Modal-Maschenware wurden mit den Ausrüstungsflotten gemäß den Anwendungsbeispielen 7 – 12 auf einem Laborfoulard mit einer Nassaufnahme von 80 % imprägniert, 2 Minuten bei 120°C getrocknet und anschließend 2 Minuten bei 170 °C thermofixiert. Anschließend wurde der Weißgrad der Muster nach Ganz auf dem Weißgradmeßgerät "texflash 2000" der Firma "datacolor international" (Schweiz) gemessen.

Tabelle 13 – Vergilbung

	Weißgrad nach Ganz
Anwendungsbeispiel 7	142
Anwendungsbeispiel 8	137
Anwendungsbeispiel 9	140
Anwendungsbeispiel 10 (erfindungsgemäß)	149
Anwendungsbeispiel 11 (erfindungsgemäß)	145
Anwendungsbeispiel 12 (erfindungsgemäß)	147
Unbehandelt	153

Alkalistabilität der im Foulardverfahren eingesetzten Ausrüstungsflotten

[0073] Die Ausrüstungsflotten gemäß den Anwendungsbeispielen 7 – 12 wurden in einem 1000 ml Becherglas vorgelegt und mit Natriumhydroxidlösung ($w(\text{NaOH}) = 10\%$) auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Anschließend wurde die Flotte zwanzig Minuten mit einem Flügelrührer bei zweitausend Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach dem Ablauf dieser Zeit wurde der Rührer abgestellt und die Flüssigkeitsoberfläche nach 1 Stunde hinsichtlich Abscheidungen beurteilt.

	Beurteilung nach 1 Stunde
Anwendungsbeispiel 7	keine Abscheidungen
Anwendungsbeispiel 8	keine Abscheidungen
Anwendungsbeispiel 9	keine Abscheidungen
Anwendungsbeispiel 10 (erfindungsgemäß)	keine Abscheidungen
Anwendungsbeispiel 11 (erfindungsgemäß)	keine Abscheidungen
Anwendungsbeispiel 12 (erfindungsgemäß)	keine Abscheidungen

Patentansprüche

1. Wässrige Zubereitungen, gekennzeichnet durch einen Gehalt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an

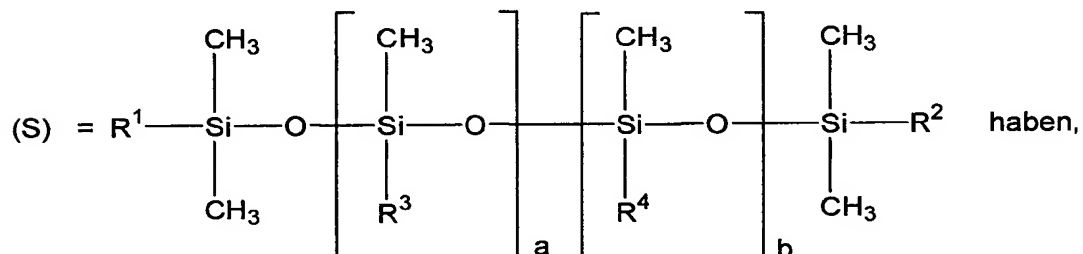
(1) 5 bis 80 Gewichtsprozent eines linearen oder verzweigten Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B), bestehend aus

– 1 – 20 wiederkehrenden Organopolysiloxanblöcken (S) und

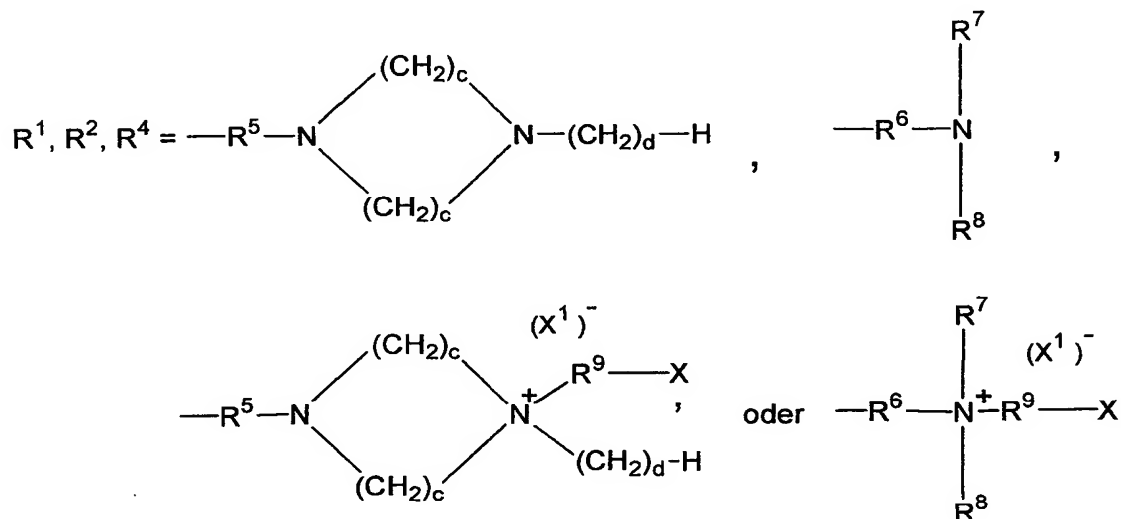
– 1 – 20 wiederkehrenden Polyammoniumblöcken (Q),

wobei die Blöcke (S) und (Q) alternierend angeordnet sind,

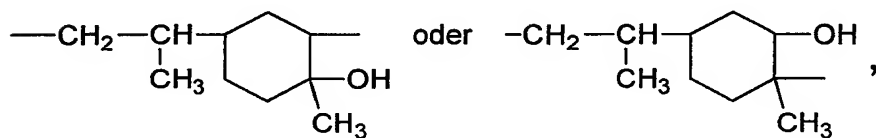
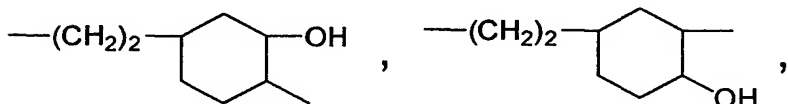
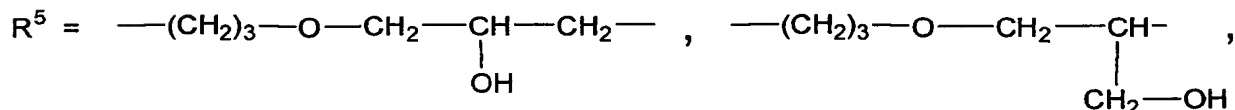
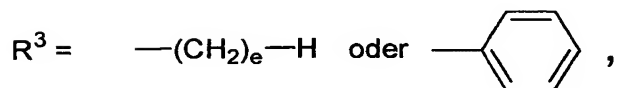
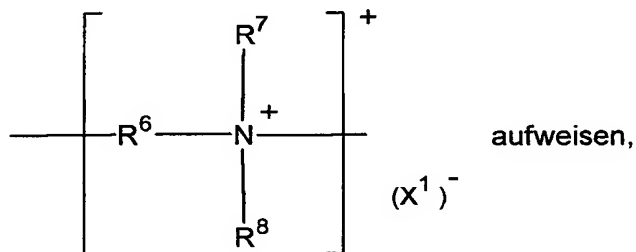
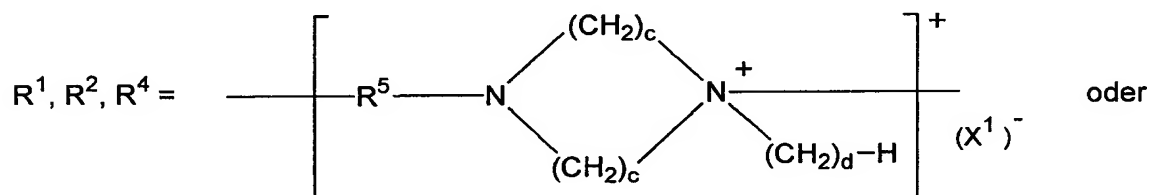
die Organopolysiloxanblöcke (S) die Bedeutung



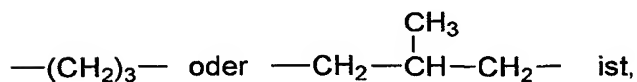
worin die Reste R¹, R² und R⁴ im Falle des Vorliegens als Endgruppen des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B) die Struktur



aufweisen, R^1 und R^2 gegebenenfalls auch Trimethylsiloxygruppen sind und worin ferner diese Reste R^1 , R^2 und R^4 im Falle des Vorliegens als Brücke von den Organopolysiloxanblöcken (S) zu den Polyammoniumblöcken (Q) die Struktur



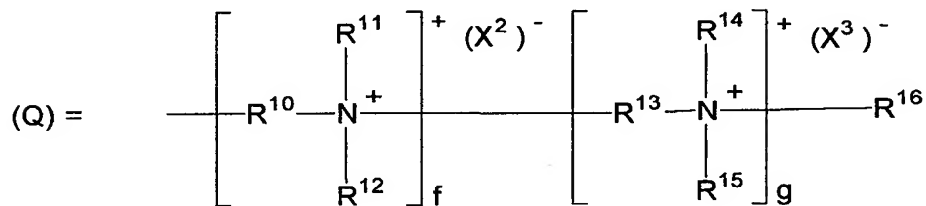
R^6 = einer der bei R^5 definierten Reste oder



R^7 und R^8 gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,
a eine ganze Zahl von 5 – 200,
b eine ganze Zahl von 0 – 5,
c die ganze Zahl 2 oder 3,
d eine ganze Zahl von 1 – 18,

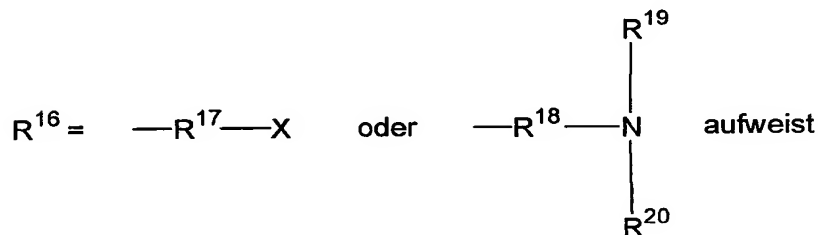
e eine ganze Zahl von 1 – 10 ist

und wobei die mit den Indices a und b versehenen Einheiten statistisch verteilt sind,
die Polyammoniumblöcke (Q) die Bedeutung

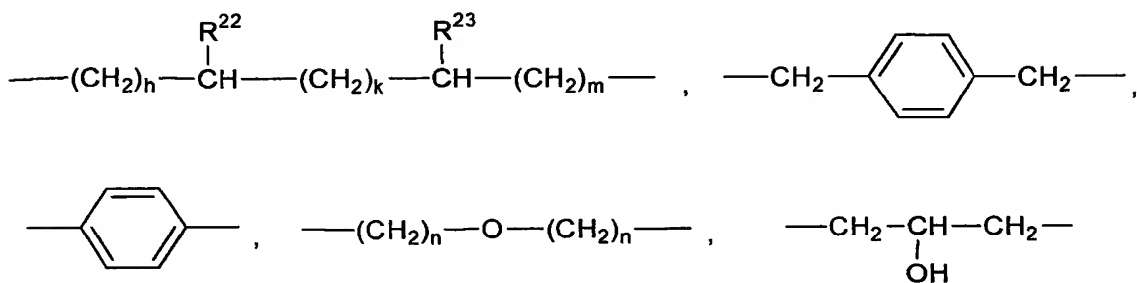


haben,

worin f und g ganze Zahlen von 0 – 50 bedeuten, wobei die Summe von f und g mindestens 1 ist und wobei die mit den Indices f und g versehenen Einheiten statistisch und/oder alternierend angeordnet sind und worin der Rest R^{16} im Falle des Vorliegens als Endgruppe des Organopolysiloxan-Poly-ammonium-Blockcopolymers (B), die Struktur



und worin ferner dieser Rest R^{16} im Falle des Vorliegens als Brücke von den Organopolysiloxanblöcken (S) zu den Polyammoniumblöcken (Q) die Struktur $R^{16} = \text{---}R^{21}\text{---}$ aufweist,
 $R^9, R^{10}, R^{13}, R^{17}, R^{18}$ und R^{21} gleiche oder verschiedene Reste der Bedeutung



oder $\text{---}(CH_2)_p\text{---}NH\text{---}CO\text{---}NH\text{---}(CH_2)_r\text{---}$ sind,

R^{22} und R^{23} ein Wasserstoffatom oder gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten,

h, k und m jeweils eine ganze Zahl von 0 – 18 sind, wobei die Summe von h, k und m höchstens 18 ist,

n, p und r jeweils die ganze Zahl 2 oder 3 sind,

$R^{11}, R^{12}, R^{14}, R^{15}, R^{19}$ und R^{20} gleich oder verschieden sind und für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine cycloaliphatische Gruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe stehen,

$(X^1)^-, (X^2)^-$ und $(X^3)^-$ jeweils unabhängig voneinander Br und/oder Cl sind

und

X unabhängig voneinander -Br oder -Cl ist,

wobei der Gesamtstickstoffgehalt des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B) 2,0 bis 7,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Organopolysiloxan-Polyammonium-Blockcopolymers (B) beträgt und gegebenenfalls vorhandene, tertiäre Stickstoffatome protoniert sein können,

(2) 0 bis 30 Gewichtsprozent eines Emulgators,

(3) 0 bis 25 Gewichtsprozent eines Hydrotropikums und

(4) 20 bis 95 Gewichtsprozent Wasser.

2. Verwendung der Zubereitungen gemäß Anspruch 1 als Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung des

Weichgriffes sowie der Farbechtheiten, insbesondere der Kontakt- und Waschechtheiten von Direkt- und Reaktivfärbungen auf zellulosischen Substraten.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2 im Ausziehverfahren.
4. Verwendung gemäß Anspruch 2 im Zwangsapplikationsverfahren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen